

43888-105
May 1, 2001
SUZUKI et al.

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JC971 U.S. PTO
09/845265
05/01/01

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-267627

出 願 人

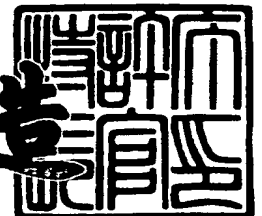
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3092091

【書類名】 特許願
【整理番号】 2205020034
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/62

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 鈴木 剛平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 久保田 和典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 川村 基

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 黒田 明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 福永 政雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大畠 積

【特許出願人】

【識別番号】 000005821
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431
【弁理士】
【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質として炭素材料を含み、結着剤として粒子状変性スチレンブタジエンゴムを含む非水電解質二次電池用負極であって、前記負極が含有する前記炭素材料の表面積が、前記粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたり $300 \sim 600 \text{ m}^2$ である非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】 前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムが、アクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなる請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 3】 前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、コアシェル型粒子を含む請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】 前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムの FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $\text{C} = \text{C}$ 伸縮振動に基づく吸収強度の 0.1 ～ 2 倍である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用電子機器の電源として利用されている非水電解質電池は、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極にリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いているため、高出力で高エネルギー密度である。ここで、これらの電池が有する電極は、活物質同士を結合するための結着剤を含んでおり、負極には、結着剤としてポリビニリデンジフルオライド (PVDF) やスチレンブタジエンゴム (SBR) などが用いられている。

【0003】

しかし、これらの結着剤を用いた場合、負極に十分な強度を付与し、かつ、充放電反応に寄与する活物質の表面積を十分に確保することは困難である。このことは、高率放電特性、低温特性、サイクル寿命等のバランスのよい電池を得る妨げとなっている。また、充放電反応に寄与する活物質の表面積が小さくなって活物質がLiを十分に吸蔵できなくなると、活物質表面に金属Liの析出が起こり、電池の安全性が損なわれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、負極に含まれる結着剤の量と負極に含まれる活物質が有する総表面積との関係を制御しつつ、結着剤として粒子状変性スチレンブタジエンゴムを用いることにより、効果的に負極の強度および充放電反応に寄与する活物質の表面積を確保することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、活物質として炭素材料を含み、結着剤として粒子状変性スチレンブタジエンゴムを含む非水電解質二次電池用負極であって、前記負極が含有する前記炭素材料の表面積が、前記粒子状変性スチレンブタジエンゴム1gあたり300～600 m^2 である非水電解質二次電池用負極に関する。

【0006】

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、アクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなることが好ましい。

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、コアシェル型粒子を含んでいることが好ましい。

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収強度は、ブタジエン単位の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.1～2倍であることが好ましい。

ここで、吸収強度とは、スペクトルのベースラインからみた吸収ピークの高さをいう。

・【 0 0 . 0 7 】

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムの平均粒径の好適範囲は、0. 0 5 ～ 0. 4 μ m である。

前記負極は、前記炭素材料 1 0 0 重量部あたり、0. 6 ～ 1. 7 重量部の前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムを含んでいることが好ましい。

前記負極は、前記炭素材料 1 0 0 重量部あたり、0. 7 ～ 1. 2 重量部の増粘剤を含んでいることが好ましい。

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース (CMC) であることが好ましい。

前記負極に含まれる前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび前記増粘剤の合計量は、前記炭素材料 1 0 0 重量部あたり、合計 1. 3 ～ 2. 4 重量部であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明の負極は、負極合剤と芯材（集電体）とからなり、例えば負極合剤を芯材の表面に塗着または芯材が有する細孔に充填し、圧延し、切断することで得られる。芯材としては、銅箔などの金属箔やパンチングメタルなどが用いられる。電池の小型軽量化の観点から、芯材の厚さは一般に 8 ～ 2 0 μ m 程度であり、負極の厚さは一般に 8 0 ～ 2 0 0 μ m である。負極合剤は、負極活物質、結着剤としての粒子状変性スチレンブタジエンゴム、増粘剤などを所定の割合で配合して調製される。

【 0 0 0 9 】

負極活物質としては、黒鉛粉末などの炭素材料が用いられる。なかでも塊状人造黒鉛、鱗片状黒鉛、球状人造黒鉛などが好ましく用いられる。黒鉛粉末の平均粒径は、例えば 2 0 ～ 3 0 μ m である。

【 0 0 1 0 】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、アクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなることが好ましく、ゴム弾性を有するコア部分を有するコアシェル型粒子を含んでいることが好ましい。コア部分は

、例えばアクリロニトリル単位、スチレン単位、ブタジエン単位、アクリレート単位などを含む共重合体を適当な架橋剤で架橋させたものが好ましい。また、シェル部分は、粘性の高い重合体であればよく、例えばアクリレート単位、スチレン単位などを含む共重合体が好ましい。

【 0 0 1 1 】

コアシェル型粒子は、例えば架橋剤を含むコア部分の原料モノマー混合物を重合させてラテックスを製造した後、ラテックス粒子にシェル部分の原料モノマー混合物をグラフト重合させる二段階の工程によって製造できる。このときコア部分の原料モノマーにアクリロニトリルを含有させると、弾性率の高いコア部分を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

前記粒子状変性スチレンブタジエンゴムは、そのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.1～2倍となる程度にアクリロニトリル単位とブタジエン単位を含んでいることが好ましい。アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.1倍未満になると、粒子状変性スチレンブタジエンゴムを用いても十分な強度の負極が得られなくなったり、活物質の表面が結着剤で覆われすぎたりする。一方、アクリロニトリル単位の $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収強度が、ブタジエン単位の $C=C$ 伸縮振動に基づく吸収強度の2倍をこえると、粒子状変性スチレンブタジエンゴムのゴム弾性が低下し、芯材から合剤が剥離しやすくなる。

【 0 0 1 3 】

粒子状変性スチレンブタジエンゴムの平均粒径は、少量の使用で十分な強度の負極を得ることができることなどから、0.05～0.4 μm であることが好ましい。平均粒径が小さすぎると、活物質の表面の大部分が粒子状変性スチレンブタジエンゴムで被覆されてしまい、大きすぎると、活物質粒子間の距離が大きくなって負極内部の導電性が低下する。

【 0 0 1 4 】

負極合剤における粒子状変性スチレンブタジエンゴムの配合量は、負極活物質である炭素材料 1 0 0 重量部に対して、0. 6 ~ 1. 7 重量部が適量である。粒子状変性スチレンブタジエンゴムの量が少なすぎると、十分な強度の負極が得られず、芯材から合剤が剥がれたりすることがあり、多すぎると、活物質の反応表面積が小さくなって高率放電特性がわるくなる。

なお、従来の P V D F の場合、負極合剤における好適配合量は、負極活物質 1 0 0 重量部に対して、5 ~ 1 0 重量部であり、S B R の場合でも 2 ~ 5 重量部である。従って、本発明の負極は、結着剤の含有量が従来に比べて著しく低減されている。

【 0 0 1 5 】

負極が含有する炭素材料の表面積は、負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたり $3 0 0 \sim 6 0 0 \text{ m}^2$ である必要がある。負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたりの炭素材料の表面積が $3 0 0 \text{ m}^2$ 未満になると、余剰の結着剤が活物質を被覆して電池の充電特性が低下するため、サイクル寿命が短くなってしまう。また、負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたりの炭素材料の表面積が $6 0 0 \text{ m}^2$ をこえると、結着剤の不足により合剤層と芯材との密着性が低下する。また、炭素材料の比表面積は、 $2 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

負極合剤に用いる増粘剤としては、CMC などのセルロース系増粘剤がよく用いられる。負極合剤における増粘剤の配合量は、負極活物質である炭素材料 1 0 0 重量部に対して、0. 7 ~ 1. 2 重量部が適量である。増粘剤の配合量が少なすぎると、ペースト状の負極合剤が得られず、芯材から合剤が剥がれやすくなり、多すぎると、活物質が増粘剤で覆われてしまい、その反応表面積が小さくなる。

【 0 0 1 7 】

ただし、粒子状変性スチレンブタジエンゴムおよび増粘剤の合計量は、負極活物質である炭素材料 1 0 0 重量部に対して、1. 3 ~ 2. 4 重量部である必要がある。前記合計量が 1. 3 重量部未満になると、活物質粒子同士を十分に結着さ

せることができず、負極の強度が不十分となり、多すぎると、活物質が粒子状変性スチレンブタジエンゴムや増粘剤で覆われてしまい、その反応表面積が小さくなる。

【 0 0 1 8 】

F T - I R 測定において、粒子状変性スチレンブタジエンゴムの吸収スペクトルは、例えば粒子状変性スチレンブタジエンゴムを K B r 板上に塗布したものをを用いて測定すればよい。ここで、一般にブタジエン単位の $C = C$ 伸縮振動に基づく吸収は、 $880 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られ、アクリロニトリル単位の $C \equiv N$ 伸縮振動に基づく吸収は、 $2200 \sim 2280 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

《実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 8》

電池 A ～ M を以下に示すように作製し、その特性を評価した。

【 0 0 2 1 】

(i) 負極の作製

表 1 に示す性状の人造黒鉛を活物質として用い、表 1 に示す結着剤を用いて、各電池の負極に用いる負極合剤を調製した。活物質である人造黒鉛の比表面積、負極合剤における活物質 1 0 0 重量部に対する結着剤の配合量、および合剤に含まれる活物質の総表面積を結着剤の配合量で割った値を表 1 に示す。ただし、結着剤として P V D F を用いた場合以外は、活物質 1 0 0 重量部あたり 1 . 3 重量部の C M C を増粘剤として用いた。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

実施例 番号	電池	人造黒鉛 の性状	活物質の 比表面積 (m^2/g)	結着剤	結着剤 配合量 (重量部)	活物質の総表面積 /結着剤の配合量 (m^2/g)	合剤の剥かれ の有無	低温特性 (mAh)	容量回復率 (%)	異常昇温の 有無	容量維持率 (%)
比較例1	A	塊状	4.5	BM400B	0.5	900	有	-	-	-	-
1	B	塊状	4.5	BM400B	0.75	600	無	156	99.3	無	91.2
2	C	塊状	4.5	BM400B	1	450	無	110	98.8	無	90.5
3	D	塊状	4.5	BM400B	1.5	300	無	65	86.1	無	88.3
比較例2	E	塊状	4.5	BM400B	2	225	無	11	69.4	有	75.4
比較例3	F	塊状	4.5	PVDF	4.5	100	有	-	-	-	-
比較例4	G	塊状	4.5	PVDF	7.5	60	無	47	84.4	無	74.3
比較例5	H	塊状	4.5	SBR	1.5	300	有	-	-	-	-
比較例6	I	塊状	4.5	SBR	2	225	無	56	86.5	無	74.5
比較例7	J	塊状	4.5	MPE	1.5	300	有	-	-	-	-
比較例8	K	塊状	4.5	MPE	2	225	無	39	81.1	無	70.5
4	L	球塊状	2.2	BM400B	0.7	314	無	52	85.2	無	86.7
5	M	球状	3.2	BM400B	1	320	無	54	84.8	無	87.7

【0023】

表1に示す結着剤について以下に説明する。

BM400B：日本ゼオン（株）製のアクリロニトリル単位、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなる粒子状変性スチレンブタジエンゴム。平均粒径0.2 μm 。そのFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収強度は、ブタジエン単位の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に基づく吸収強度の0.4倍である。その吸収スペクトルを図1に示す。

【0024】

図1中、 2237 cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、 911 cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークがブタジエン単位の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に基づくものである。

【0025】

測定条件は、サンプルスキャン回数32、バックグラウンドスキャン回数32、分解能4000、サンプルゲイン1.0であり、測定装置は、顕微FT-IR（Continuum（ニコレー社製）、光源：AVATAR-360）を用いた。また、測定用の試料は、粒子状変性スチレンブタジエンゴムをN-メチルピロリドンに溶かしたものをKBr板上に塗布し、乾燥したものをを用いた。

【0026】

PVDF：ポリビニリデンジフルオライド。

SBR：スチレンブタジエンゴム。

MPE：変性ポリエチレン樹脂。

【0027】

比較のためにSBRのFT-IR測定で得られる透過スペクトルを図2に示す。測定条件、測定装置等は図1の場合と同様である。図2中には、 2237 cm^{-1} 付近にアクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピークが見られない。

【0028】

得られた負極合剤を、厚さ15 μm の銅箔の芯材の両面に塗布し、厚さ140

μm に圧延し、所定の長さに切断し、負極を得た。負極には芯材と同材質の負極リードを接続した。

【0029】

(ii) 正極の作製

100重量部の LiCoO_2 に対し、結着剤としてPVDFを4重量部および導電剤としてアセチレンブラック3重量部を配合し、正極合剤を得た。次いで、得られた正極合剤を、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の芯材の両面に塗布し、所定の厚さに圧延し、所定の長さに切断し、正極を得た。正極には芯材と同材質の正極リードを接続した。

【0030】

(iii) 電池の作製

得られた正極および負極は、両者の間にセパレータを介在させて積層し、捲回して極板群を得た。セパレータとしては、厚さ $27\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を用いた。捲回された極板群は、断面が略楕円形になるように一方向から圧縮した。

【0031】

一方、非水溶媒である等体積のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物に、塩濃度1.0モル/リットルになるように、 LiPF_6 を溶解した非水電解質を調製した。

【0032】

前記極板群は、絶縁リングをその上部および底部に配して所定のアルミニウム製ケース内に3.2gの非水電解質とともに収容した。そして、負極リードおよび正極リードを所定の箇所に接続したのち、ケースの開口部を封口板で封口し、非水電解質電池A～Mを完成した。これらの電池は、幅30mm、高さ48mm、厚さ5mmの角形であり、電池の公称容量は600mAhである。

【0033】

次に、得られた非水電解質電池の評価内容について説明する。

(i) 低温特性および容量回復率

電池A～Mについて、 20°C 雰囲気下において、600mAで電池電圧が4.

2 Vになるまで充電し、120 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電した。次いで、0℃雰囲気下において、600 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、600 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電した。そして再び20℃雰囲気下において、600 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、120 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電した。

【0034】

ここで、0℃雰囲気下において、600 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電したときの充電容量を低温特性の指標として表1に示す。また、20℃雰囲気下における1回目の充電で得られた容量および20℃雰囲気下における2回目の充電で得られた容量を求め、後者の前者に対する比を求めた。結果を容量回復率として100分率で表1に示す。

【0035】

(ii) 異常昇温の有無

容量回復率を調べた後の電池を20℃で1260 mAで電池表面温度が80℃になるまで充電した。そして、しばらく放置し、電池の表面温度の推移を確認した。その際、表面温度が90℃以上になったものは有、それ以外は無とした。結果を表1に示す。

【0036】

(iii) 容量維持率

電池A～Mについて、600 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、600 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電する操作を200回繰り返した。そして、一回目の放電容量に対する200回目の放電容量の比を求めた。結果を100分率で表1に示す。

【0037】

表1の結果から、以下のことがわかる。

負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム1 gあたりの炭素材料の表面積が900 m²になると芯材から合剤が剥離していることから、負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム1 gあたりの炭素材料の表面積が600 m²をこえると、負極の強度が弱くなることがわかる。

・【 0 0 3 8 】

負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたりの炭素材料の表面積が 225 m^2 になると、加熱試験で異常昇温が見られることから、負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたりの炭素材料の表面積が 300 m^2 未満になると、電池の安全性が損なわれる可能性があることがわかる。これは、負極活物質に Li が吸蔵されにくくなり、活物質の表面に金属 Li が析出するためと考えられる。また、この現象は、分極の大きい低温充電時に起こりやすいと考えられる。

【 0 0 3 9 】

低温特性の観点からは、負極が含有する粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたりの炭素材料の表面積の最も好適な範囲は $450 \sim 600\text{ m}^2$ であることがわかる。

【 0 0 4 0 】

粒子状変性スチレンブタジエンゴム以外の結着剤を用いた場合、サイクル寿命が著しく低くなることがわかる。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、効果的に負極の強度および充放電反応に寄与する活物質の表面積を確保することができる。従って、本発明の負極を用いれば、高率放電特性、低温特性、サイクル寿命等のバランスがよく、安全性の高い非水電解質二次電池を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

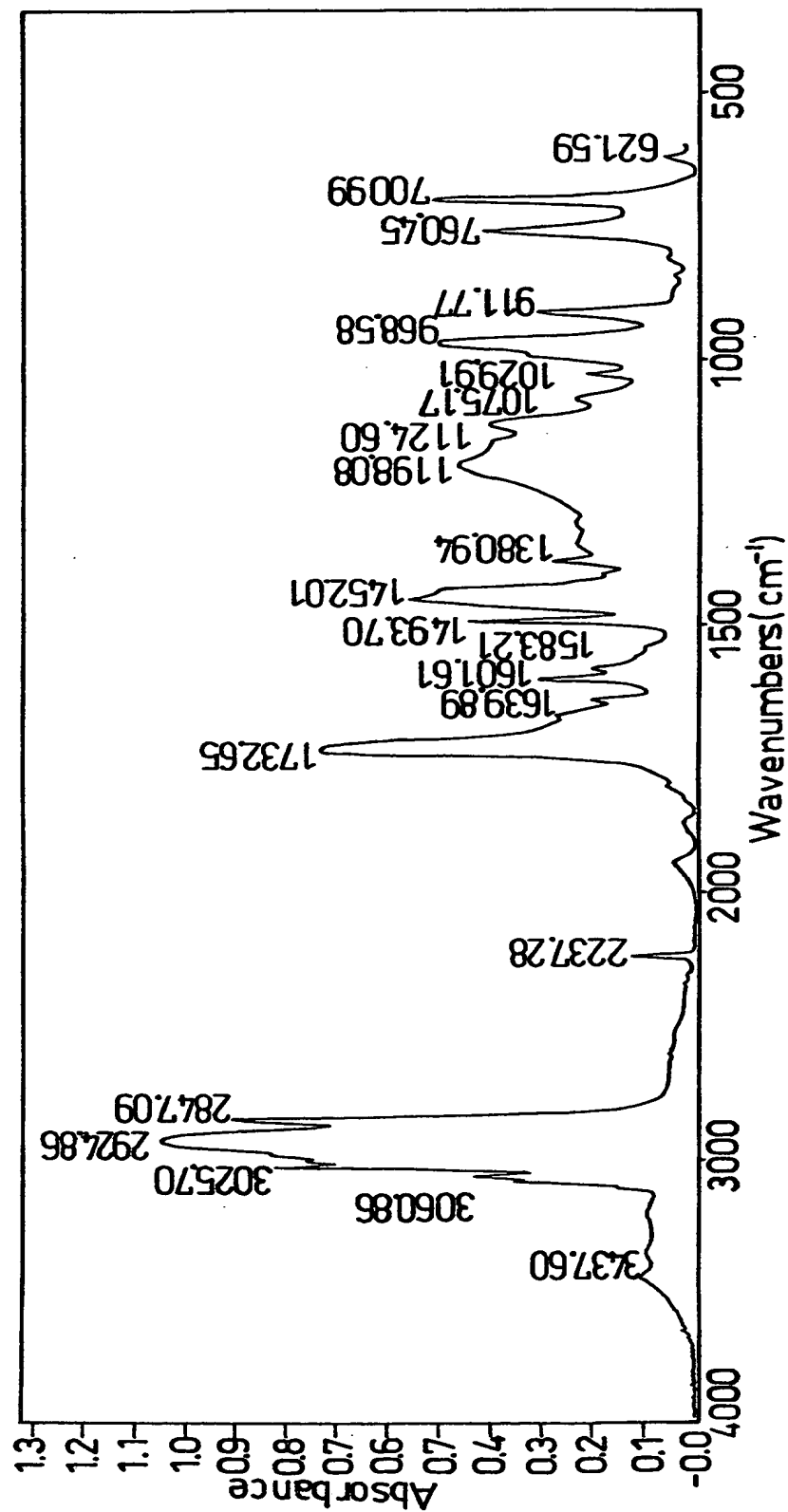
粒子状変性スチレンブタジエンゴムの FT-IR 測定で得られた吸収スペクトルの一例である。

【図 2】

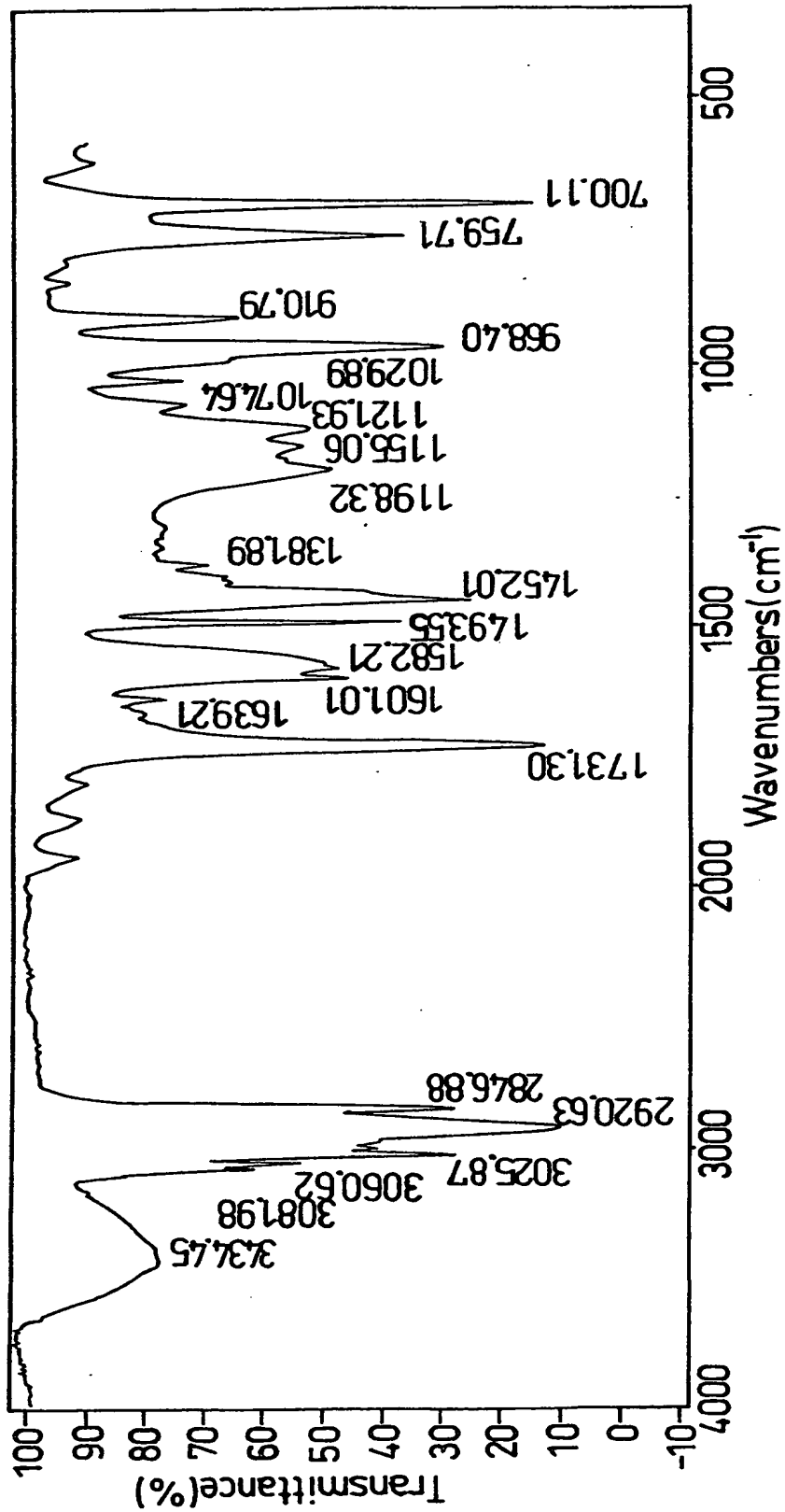
SBR の FT-IR 測定で得られた透過スペクトルの一例である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高率放電特性、低温特性、サイクル寿命等のバランスがよく、安全性の高い非水電解質二次電池を得るために有効な負極を提供する。

【解決手段】 活物質として炭素材料を含み、結着剤として粒子状変性スチレンブタジエンゴムを含む非水電解質二次電池用負極であって、前記負極が含有する前記炭素材料の表面積が、前記粒子状変性スチレンブタジエンゴム 1 g あたり 3 0 0 ～ 6 0 0 m²である非水電解質二次電池用負極。

【選択図】 なし

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願2000-267627
受付番号	50001128025
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 9月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 9月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社